

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-212566

⑬ Int. Cl.⁹

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録方法

⑯ 特 願 平1-31599

⑰ 出 願 平1(1989)2月10日

⑱ 発 明 者 田 中 貢 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 坂 井 武 男 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地 会社

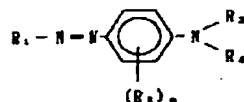
明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

記録液を液滴状に噴射して記録するインクジェット記録方法において、下記一般式(1)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

一般式(1)



式中、R₁はイミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ピリドイソチアゾリル基、チエニル基、またはチアジアゾリル基を表わし、R₂はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、

アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R₃、R₄は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R₂とR₃は互いに結合して環を形成してもよく、また、R₂とR₃および/又はR₂とR₄が結合して環を形成してもよい。nは0または1～3の整数を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明のインクジェット記録方法に関し、特に色相を耐光性の優れた画像を形成するインクジェット記録方法に関する。

(従来の技術)

インクジェットによる記録は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、カラー記録が容易であることなどの特徴を有し、今後の発展が期待されている記録法である。反面細いノズルよりインクを吐出させ

るために、ノズル詰りを起しやすく信頼性に欠ける欠点を持っている。目詰りの原因の一つは、インク溶剤の蒸発によるインク中の固相分の析出によるものである。現在インクジェット用インクとして、水と水混和性有機溶剤を溶媒とする水性インクが主として使用されているが、比較的溶媒の蒸発が早くノズル目詰りが発生しやすい。これを解決するために、インク溶剤に高沸点の有機溶剤を使用した油性インクの採用により、インク溶剤の蒸発を少なくする方法が考えられる。

油性インクに使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いこと、色相が優れていること、光や熱に安定であること、人体に対する毒性が低いこと、純度が高く安価に入手できることなどの要件を兼ね備えている必要がある。これらの要件を満たす色素を選択することは相当な困難を伴うが、特にマゼンタ色相を示す色素は種類が少なく、良好なマゼンタ色相を見出すことは非常に難しい。

特に色相と耐光性が共に満足のいくマゼンタ色素は見いだされていなかった。

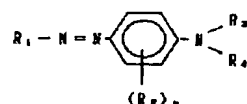
(本発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は前記従来の欠点を解決することにより、特に良好な色相および耐光性の優れた画像を形成するのに適したインクジェット記録法を得ることにある。

(課題を解決するための手段)

下記一般式(1)で表わされる色素を含むインクジェット用記録液により記録を行なうことにより前記の欠点が解決されることが判明し、本発明を成すに至った。

一般式(1)



式中、R₁はイミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾイソチアゾリル基、ピリドイソチアゾリル基、チエニル基、またはチアジアゾリル基を表わし、R₂はハロゲン原子、アルキル基、

アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ基、水酸基を表わし、R₃、R₄は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。R₃とR₄は互いに結合して環を形成してもよく、また、R₃とR₄および/又はR₃とR₄が結合して環を形成してもよい。nは0または1～3の整数を表わす。

上記の各基の水素原子はさらに他の置換基で置換されていてもよい。

以下に一般式(1)について詳しく説明する。

R₁で表わされる基は、適当な置換基(例えばシアノ、チオシアノ、ニトロ、フルオロ、クロロ、ブロモ、炭素数1～6のアルキル(直鎖、分枝、環状)のいずれであってもよい。また更にアルコキシ、ハロゲン原子、アリール、ビニル、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキ

シ、アシルアミノ、スルホンアミド、カルバモイル、スルファモイル、アミノ、ヒドロキシ等の置換基によって置換されてもよい。例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ペンチル、シアノ、メチル、シアノエチル、メトキシエチル、クロロエチル、アリル、ベンジル等。)、炭素数1～6のアルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ等。)、炭素数1～6のアシル(例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、イソブチリル、ベンゾイル等)、炭素数1～6のアルキルチオ(例えばメチルチオ、エチルチオ、ペンチルチオ等)、炭素数6～12のアリールチオ(例えばフェニルチオ等)、炭素数1～6のアルキルスルホニル(例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル等)、炭素数6～12のアリールスルホニル(例えばフェニルスルホニル等)、炭素数1～12のカルバモイル(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、炭素数1～

12のスルファモイル(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、炭素数1~12のアシルアミノ(ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ブチルアミノ、ペンゾイルアミノ等)、炭素数1~12のスルホニルアミノ(メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ等)、炭素数2~6のアルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル等)、炭素数2~6のアルキルカルボニルオキシ(メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、ペンチルカルボニルオキシ等)により置換されることがある。特に好ましい置換基はシアノ、チオシアノ、シアノメチル、ニトロおよびメチルである。

R₁で表わされる基の好ましい具体例は以下のとおりである。

4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル

6-メチルスルホニル-ベンゾチアゾル-2-イル

5, 6-および6, 7-ジクロロ-ベンゾチアゾル-2-イル

4-シアノ-イソチアゾル-5-イル

3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イル

5-ニトロ-2, 1-ベンゾイソチアゾル-3-イル

5-ニトロ-7-ブプロモ-2, 1-ベンゾイソチアゾル-3-イル

ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル

6-シアノ-ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル

6-ニトロ-ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル

5-メチル-6-シアノ-ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル

5-メトキシ-6-シアノ-ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-1-イル

1-エチル-4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル

1-シアノメチル-4, 5-ジシアノ-イミダゾル-2-イル

1-エチル-3, 4-ジシアノ-ピラゾル-5-イル

3-シアノメチル-4-シアノ-ピラゾル-5-イル

1-シアノメチル-3, 4-ジシアノ-ピラゾル-5-イル

1, 3-ジ(シアノメチル)-4-シアノ-ピラゾル-5-イル

5-ニトロ-チアゾリル-2-イル

6-ニトロベンゾチアゾル-2-イル

6-クロロ-ベンゾチアゾル-2-イル

6-メトキシ-ベンゾチアゾル-2-イル

4, 6-ジブプロモ-ベンゾチアゾル-2-イル

6-チオシアノ-ベンゾチアゾル-2-イル

6-フルオロスルホニル-ベンゾチアゾル-2-イル

3, 5-ジニトロ-チエン-2-イル

3, 5-ジシアノ-チエン-2-イル

3-シアノ-5-ニトロ-チエン-2-イル

3-ホルミル-5-ニトロ-チエン-2-イル

3-カルボキシ-5-ニトロ-チエン-2-イル

R₂によって表わされる特に好ましい基は1-シアノメチル-3, 4-ジシアノピラゾル-5-イル; 4-シアノイソチアゾル-5-イル; 3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イル; 場合により5および/または6位でシアノ、ニトロ、メチルおよびメトキシから選択された基によって置換された、ピリド(2, 3-c)イソチアゾル-3-イル; および3および5位でシアノ、ニトロ、メチルアミノカルボニルから選択された1個以上の基によって置換されかつ場合により4位でメチルまたはメトキシによって置換されたチエン-2-イルであるが、その中でも最も好ましい基は3-メチル-4-シアノ-イソチアゾル-5-イルである。

R₃はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、

炭素原子)、アルキル基(炭素数1~12。例えばメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、ベンジル、シクロヘキシル等)、アルコキシ基(炭素数1~12。例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシ、アリールオキシ、ベンジルオキシ等)、アリアル基(炭素数6~15。例えばフェニル、4-トリル、4-メトキシフェニル、4-クロロフェニル、2-メトキシフェニル等)、アリアルオキシ基(炭素数6~15。例えばフェノキシ、4-メチルフェノキシ、4-メトキシフェニル、2-メトキシフェニル等)、シアノ基、アシルアミノ基(炭素数1~30。例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、イソブチリルアミノ、トリフルオロアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチリルアミノ、ヘキサヒドロベンゾイルアミノ、4-(1-アミル)フェノキシアセチルアミノ、2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシアセチルアミノ、4-

(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)ブチルアミノ、2-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)ブチルアミノ、4-ビパロイルアミノフェノキシアセチルアミノ、シンナモイルアミノ、クロトニルアミノ、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ、4-トリルアミノ、4-ビパロイルオキシベンゾイルアミノ、2-アセチルアミノベンゾイルアミノ、4-オクチルスルホニルアミノベンゾイルアミノ、3-(2-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)ブチリルアミノ)ベンゾイルアミノ、3-メリスチルアミノベンゾイルアミノ、2-フランカルボニルアミノ、2-テトラヒドロフランカルボニルアミノ、ニコチノイルアミノ、イソニコチノイルアミノ、2-チオフェンカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(炭素数1~20。例えばメチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、トリフルオロメチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、4-メチルフェニルスルホニルアミノ、

4-ドデシルフェニルスルホニルアミノ、4-メトキシフェニルスルホニルアミノ、4-オクチルスルホニルアミノ等)、アルコキシカルボニルアミノ基(炭素数2~25。例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカルボニルアミノ、オクチルオキシカルボニルアミノ、メトキシエトキシカルボニルアミノ、2-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)エトキシカルボニルアミノ、4-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)ブトキシカルボニルアミノ等)、ウレイド基(炭素数1~10。例えば3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイド、1, 3-ジメチルウレイド等)、アルキルチオ基(炭素数1~10。例えばメチルチオ、ブチルチオ等)、アリアルチオ基(炭素数6~15。例えばフェニルチオ、p-トリルチオ等)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~25。例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル、2-(2, 4-ジ(1-

アミル)フェノキシ)エトキシカルボニル、4-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)ブトキシカルボニル等)、カルバモイル基(炭素数2~25。例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、オクチルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、3-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)プロピルカルバモイル、2-エチルヘキシルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、スルファモイル(炭素数1~25。例えばメチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、オクチルスルファモイル、メトキシエチルスルファモイル、3-(2, 4-ジ(1-アミル)フェノキシ)プロピルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、スルホニル基(炭素数1~10。例えばメチルスルホニル、ブチルスルホニル、フェニルスルホニル等)、アシル基(炭素数1~10。例えばアセチル、トリフルオロアセチル、ブチリル等)、アミノ基(炭素数0~10。例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ等)、水

酸基を表わす。

これらの中で特に好ましいものはアゾ基のオルト位についた $n=1$ の炭素数 2~25 のアシルアミノ基又はメチル基である。

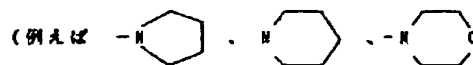
R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基（炭素数 1~25）。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 ι -ブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、メチルスルホニル、アミノエチル、エチルスルホニルアミノエチル、フェニルスルホニルアミノエチル、4-ドデシルフェニルスルホニルアミノエチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、3-（エトキシカルボニル）プロピル、イソブチルオキシカルボニルエチル、イソアミルオキシカルボニルエチル、2-エチルヘキシルオキシカルボニルエチル、ステアリルオキシカルボニルエチル、2-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシ）エチルオキシカルボニルエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、アリルオキシエチル、

ベンジル、4-トリフルオロアセチルベンジル、4-ヘptaフルオロブチルアミノベンジル、4-（イソバルミトイルアミノ）ベンジル、4-（ヘキサヒドロベンゾイルアミノ）ベンジル、4-（2-エチルヘキサノイルアミノ）ベンジル、2-（4-アセチルアミノフェニル）エチル、2-（4-ブチルアミノフェニル）エチル、2-（4-（2-エチルヘキサノイルアミノ）フェニル）エチル、2-（4-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシアセチル）フェニル）エチル、4-メチルスルホニルアミノベンジル、4-ヘキシルスルホニルアミノベンジル、4-ドデシルスルホニルアミノベンジル、2-（4-メチルスルファモイルフェニル）エチル、2-（4-（2-エチルヘキシルスルファモイル）フェニル）エチル、2-（4-（3-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシ）プロピルスルファモイル）フェノキシ）エチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル等）、アリール基（炭素数 6~25。例えばフェニル、4-トリル等）を表わす。

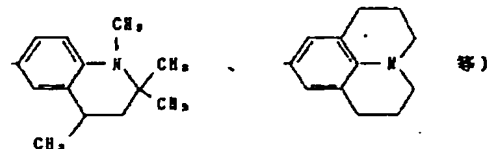
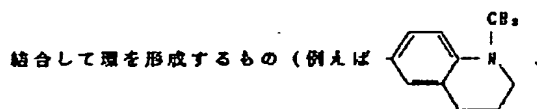
イソブトキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘキシルオキシエトキシエチル、2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシエチル、4-（4- ι -アミルフェノキシ）ブチル、3-（ ι -オクチルフェノキシ）プロピル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、アセトキシエチル、プロピオニルオキシエチル、ピバロイルオキシプロピル、オクタノイルオキシエチル、ベンゾイルオキシエチル、2, 4-ジ- ι -アミルアセトキシエチル、4-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシ）ブチルオキシエチル、アリル、クロチル、ゲラニル、シトロネリル、ベンジル、2-フェネチル、3-メトキシベンジル、4-ブトキシベンジル、4-ドデシルベンジル、4-アセチルアミノベンジル、4-ピバロイルアミノベンジル、4-（10-ウンデセノイルアミノ）ベンジル、4-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシアセチルアミノ）ベンジル、4-（4-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシ）ブチルアミノ）ベンジル、4-（2-（2, 4-ジ- ι -アミルフェノキシ）ブチルアミノ）

これらの中で特に好ましいものは炭素数 2~30 の置換もしくは非置換のアルキル基である。

また R_1 と R_2 が結合して環を形成するもの



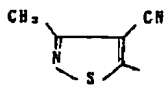




等) また、 R_1 と R_2 および/又は R_1 と R_2 が

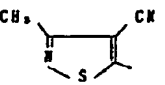

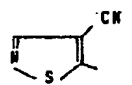




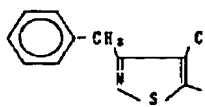
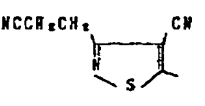
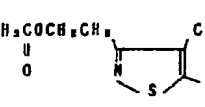
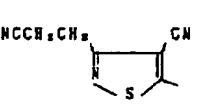
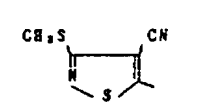
も好ましい例として挙げる事ができる。

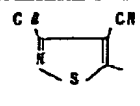
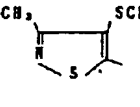
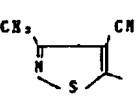
以下に本発明に用いられる一般式 (I) で表わされる色素の具体例を示す。(化合物例 1~40 は、一般式 (I) の置換基を具体的に示す形で表わす。)



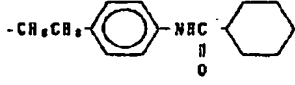
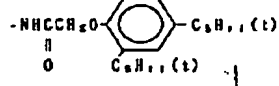
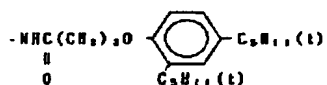
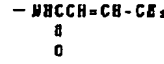
本発明はこれらに限定されるものではない。

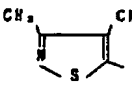
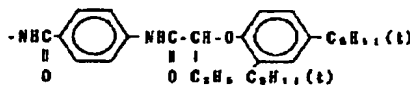
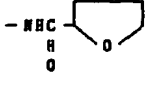
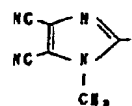
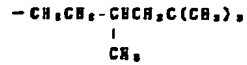
色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1		--NHCCCH_3 \parallel O	--CH_2 	$\text{--C}_6\text{H}_5$
2	"	"	$\text{--C}_6\text{H}_5$	"
3	"	$\text{--NHCC}_2\text{H}_5$ \parallel O	$\text{--C}_6\text{H}_7$	$\text{--C}_6\text{H}_7$
4	"	--NHCCCH_3 \parallel O	$\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{C(CH}_3)_2$ \mid CH_3	$\text{--C}_6\text{H}_5$
5	"	"		"
6	"	"	$\text{--(CH}_2)_x\text{O--}$  $\text{--C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)}$ $\text{C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)}$	"
7	"	"	$\text{--(CH}_2)_x\text{O--}$  $\text{--C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)}$ $\text{C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)}$	"

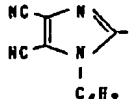
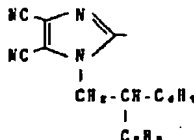
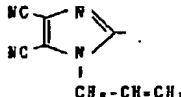
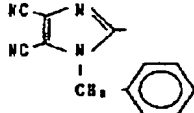
色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
8		--NHCCCH_3 \parallel O	$\text{--(CH}_2)_x\text{O--}$  $\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3)_2\text{--C(CH}_3)_2$ \mid CH_3	$\text{--C}_6\text{H}_5$
9	"	$\text{--NHCC}_2\text{H}_5\text{--iso}$ \parallel O	$\text{--(CH}_2)_x\text{O--CH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{--(CH}_2)_x\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$
10	"	--NHCCCH_3 \parallel O	$\text{--(CH}_2)_x\text{O--CH}_2\text{CH}$ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{--C}_6\text{H}_5$
11	"	"	$\text{--(CH}_2)_x\text{OC}_6\text{H}_{13}$	"
12		--NHCCF_3 \parallel O	"	"
13		--NHC--  \parallel O	$\text{--(CH}_2)_x\text{O(CH}_2)_y\text{OC}_6\text{H}_{13}$	"

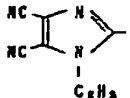
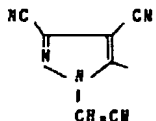
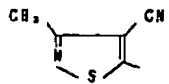
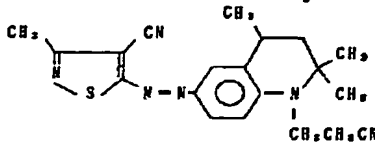
色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
14		$-\text{NHSO}_2\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
15		$-\text{NHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$,
16		H	$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$
17		CH_3	,	,
18		,	$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{t})$ $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{t})$,

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
19		CH_3	$-(\text{CH}_2)_2\text{OCCH}_3$	$-\text{C}_4\text{H}_9$
20		$-\text{NHCC}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-(\text{CH}_2)_2\text{OC}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
21		,	$-(\text{CH}_2)_2\text{OC}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{t})$ $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{t})$,
22	,	$-\text{NHCC}(=\text{O})\text{H}-\text{iso}$	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$,
23	,	$-\text{NHC}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

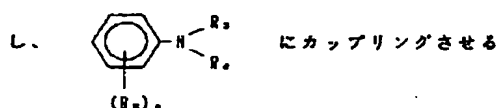
色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
24		-CH ₃		-C ₂ H ₅
25	"	"		"
26	"		-C ₂ H ₅	"
27	"		"	"
28	"		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅

色素No	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
29			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
30	"	-NHCO ₂ C ₁₂ H ₂₅	-C ₂ H ₅	"
31	"		"	"
32		-NHCCCH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
33	"	-NHCC-C ₂ H ₅ -100		-C ₂ H ₅

色素名	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
34		$-\text{NHCC}_2\text{H}_5$ \parallel O	$-(\text{CH}_2)_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t})$ $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t})$	$-\text{C}_8\text{H}_9$
35			$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	
36		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_5$ \mid C_2H_5	
37		$-\text{NHSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_8\text{H}_7$	$-\text{C}_8\text{H}_7$

色素No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
38		$\text{—NHC—C(CH}_3)_2\text{—}$ \parallel O	$\text{—(CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_{13}\text{—}$	$\text{—C}_2\text{H}_5$
39		$\text{—NHC—CH}_3\text{—}$ \parallel O	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{C(CH}_3)_3$ \mid CH_3	
40		$\text{—NHC—C(CH}_3)_2\text{—}$ \parallel O		H
41				

本発明に用いる色素は R_1-NH_2 をシアゾ化



一般的な方法により容易に合成できる。

本発明に使用される記録液の液媒体は、通常の有機溶剤が所望に応じて適宜選択して使用される。具体的には、たとえば、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジア

セテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテートなどのグリコール誘導体、ベンジルメチルケトン、ベンジルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類、ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジメチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジブチル、ア

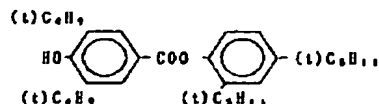
ジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、ケイ皮酸3-ヘキセニルなどのエステル類、石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デリカン、 α -アミルベンゼン、ジメチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤、アセトニトリル、ホルムアミド、 N - N -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -エチル-2-ピロリドン、 N -ビニル-2-ピロリドン、 N , N -ジエチルデカカンアミドなどの極性溶媒があげられる。これらの溶剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。溶剤としてエステル基を2個含有するものが好ましく、溶剤の沸点は140℃以上のものが特に好ましい。

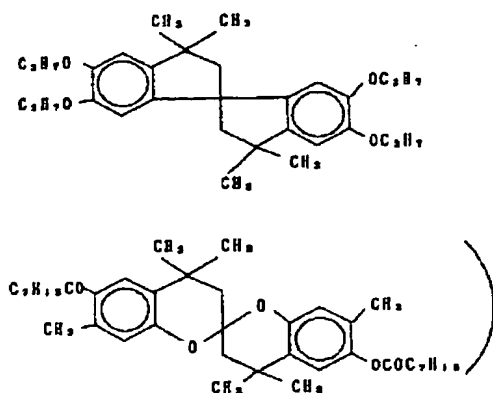
本発明に使用される記録液には他のマゼンタ色素が所望に応じて適宜添加されてもよい。

本発明の記録液には、種々の添加剤が所望に

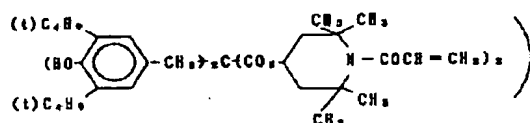
じて適宜添加されてもよい。その様な添加剤としては、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤などが挙げられる。

退色防止剤として好ましいものの例としては、2-(2'-ヒドロキシフェニル)-ベンゾトリアゾール類(例えば、5-クロロ-2-(4', 6'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシ)ベンゾトリアゾール)、ヒドロキノン類およびその誘導体(例えば、2, 5-ジ-*tert*-ヘキシルヒドロキノン、2, 5-ジ-*tert*-ヘキシルヒドロキノン、ジブチルエーテル)、その他のフェノール類およびその誘導体(例えば





ヒンダードアミン類 (例えば



などが挙げられる。

フルカラー画像を形成するために、本発明のマゼンタ色調記録液は、シアン色調およびイエロー色調記録液と共に用いることができる。また、色

フタロシアニン色素、

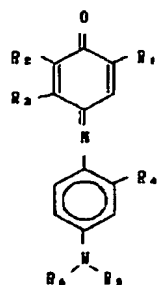
一般式 (Ⅱ)

$$MP_2 + SO_2 \cdot NH-R)_n$$

式中、Mは金属原子を、Pcはフタロシアンイオン環を、Rは窒素原子に隣接する炭素原子が第3級であるアルキル基を、又、nは1~4の整数を表す。

および／または特願昭62-172431に記載の下記一般式(Ⅲ)で表わされるシアン色調インドアニリン色素。

一、般式 (四)



鋼を整えるためさらにブラック色調記録液と共に用いることもできる。これら記録液に使用される色素として、たとえば特願昭61-221152、52などに記録されている色素（モノアゾ、ポリアゾ、金属錯塩アゾ、ピラゾロンアゾ、アミノピラゾールアゾ、スチルベンアゾ、チアゾールアゾ系の各種アゾ色調、アントロン、アントラキノン誘導体から成るアントラキノン色素、インジゴ、チオインジゴ誘導体から成るインジゴイド色素、フタロシアニン色素、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン系のカルボニウム色素、アジン、オキサジン、チアジン系のキノンイミン色素、ポリメチン、アゾメチン系のメチン色素、ベンゾキノン及びナフトキノン色素、ナフタルイミド色素、ペリノン色素など）のうちシアン色調、イエロー色調またはブラック色調のものを使用することができるが、特に好ましいものは以下の通りである。

シアソ色素；特願昭62-174497に記載
の下記一般式（Ⅱ）で表わされるシアソ色調金属

式中、R₁、R₂、R₃は水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アリアル基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、ウレイド基を表わす。

R_1 と R_2 は一緒になって 5 または 6 員炭素環
又は 5 または 6 員含窒素ヘテロ環を形成してもよ
い。

R₁ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を意味す。

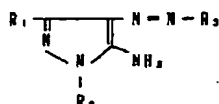
R₁、R₂はアルキル基を表わす。R₁とR₂は一緒になって含窒素ヘテロ環を形成してもよい。

R, ~R, のアルキルは直鎖、分枝、環状いずれでもよい。また R, ~R, の水素原子、ハロゲン原子以外各々の基の水素原子はアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、シアノ基、スルホニル基、ウレイド基、エステル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基により

置換されてもよい。

イエロー色素；特願昭62-172433に記載の下記一般式(IV)で表わされる色素。

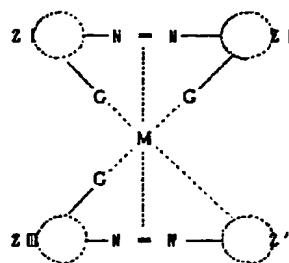
一般式(IV)



式中、R₁は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボン酸エステル基又はカルバモイル基を表わし、R₂は水素原子、アルキル基又はアリール基を表わし、R₃はアリール基を表わす。但し、R₁、R₂又はR₃のいずれにもスルホン酸基を含まないこととする。

ブラック色素；特願昭62-172432に記載の一般式(V)で表わされるブラック色調色素。

一般式(V)



式中、Z_I～Z_{II}はそれぞれ最低1個の5～7員の芳香環又は複素環を完成するのに必要な複数個の原子を表わす。

Z'は最低1個の5～7員の芳香環又は複素環を表わし、その際このZ'はアゾ結合に対する結合個所に隣接する位置において、(I)キレート化座として働く窒素原子を当該核の環内に有するか、さもなければ、(II)キレート化座として働く窒素原子が直接的に結合している炭素原子を当該核の環内に有する。Gは1つの陰電荷を有する金属キレート化基を表わす。Mは3価の6座配位

金属イオンを表わす。

本発明に使用される記録液は、溶媒成分あるいは各種添加剤が適宜加えられ、所望の物性値に調合されることによって、種々のインクジェット記録装置に適用される。

本発明に使用される記録液を静電を利用したインクジェット記録装置に適用する場合は、記録液の比抵抗を $10^3 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に調整することが好ましく、 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ が特に好ましい。また記録液の粘度は $1 \sim 30 \text{ cP}$ に調整することが好ましく、 $3 \sim 20 \text{ cP}$ が特に好ましい(25℃測定)。

インク吸収層を形成する物質として、有機高分子微粒子、無機顔料、熱硬化性樹脂、有機顔料、有機高分子エマルジョン、水溶性有機高分子、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、退色防止剤、蛍光染料、塗布助剤などが挙げられ、これらを目的に応じて適宜使用できる。

有機高分子微粒子は、使用する記録液の液媒体に少なくとも一部溶解されるものであり、ビニル

樹脂(たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体)、スチレン樹脂(たとえばポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン、ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体)、アクリル樹脂(たとえばポリアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリル)などが挙げられる。

有機高分子微粒子は中空粒子、カプセル粒子、2種の有機高分子のコア-シェル粒子であってもよい。有機高分子微粒子の粒径は $0.2 \mu \sim 1.0 \mu$ 特に $0.4 \mu \sim 0.5 \mu$ が適当である。有機高分子微粒子中に、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、蛍光染料などを含有させてもよい。

無機顔料としてはカオリン、クレイ、酸性白土、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸カルシウム、アルミナホ

ワイト、水酸化アルミニウム、珪藻土、ゼオライト、硫酸バリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、リトボンなどが使用できる。熱硬化性樹脂顔料としては、尿素樹脂微粒子、メラミン樹脂微粒子、ベンゾグアナミン樹脂微粒子などが使用できる。有機高分子エマルジョンとしては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸エステル共重合物、ポリアクリル酸エステル、スチレン-ブタジエン共重合物、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合物、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリアミド、ポリエステルなどが使用できる。水溶性有機高分子としては、でんぷん、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、エチレン-無水マレイン酸共重合物、スチレン-無水マレイン酸共重合物、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合物、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホ

カレンダー、スーパーカレンダーなどによって、インク吸収層表面の平滑化処理を行なっても良い。また、エンボシングロールによって、インク吸収層表面に凹凸をつけることもできる。

支持体としては、紙、布、プラスチックフィルム、金属フィルム、金属板、木板、ガラス板などが使用できる。紙は木材パルプを主体とするが、合成パルプ、合成繊維、無機繊維を混合しても良い。紙の添加剤として、ロジン、アルキルケテンダイマー、アルケニルコハク酸などのサイズ剤、クレー、タルク、炭酸カルシウムなどの填料、でんぷん、ポリアクリルアミドなどの紙力増強剤、染料、蛍光染料などを目的に応じて使用する。紙に、でんぷん、ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合物などのサイズプレス塗布を行なっても良い。

本発明を以下の実施例にて更に具体的に説明する。

ン酸ソーダ、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロラド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドンなどが使用できる。

インク吸収層を形成する物質中に少なくとも1種の有機高分子微粒子を含有させることが好ましい。

インク吸収層の塗布層は、インク吸収層の吸収容量、インク吐出量に応じて、通常1~40g/m²、特に5~15g/m²が適している。

通常、水または有機溶剤を分散媒として塗布するが、空気を分散媒として静電塗工を行なうことも可能である。

塗布材は、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーターなどを使用することができる。目的に応じて、性能の異なる2種以上の塗布液を多層塗布しても良い。塗布後の乾燥温度は、有機高分子微粒子が粒子形態を保つ範囲で設定することが必要である。塗布乾燥後、マシンカレンダー、グロス

実施例1

市販未コート原紙(坪量64g/m²)に、スチレン-アクリル酸エステル共重合物の中空微粒子(粒子径0.3~0.4μ)43部(固型分重量比、以下同じ)気相法無水シリカ(粒子径12nm)17部、スチレン-ブタジエン共重合物ラタックス12部、ポリ酢酸ビニルラタックス18部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒子径約8μ)10部よりなる塗布液を、固型分量が10g/m²となるようにワイヤーバーを使用して塗布しインクジェット記録用紙-1を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を、ノズル孔径50μのヘッドを設置した静電加速型インクジェット装置を用いて、ドット本数8本/mmにてインクジェット記録を行なった。

(インク液A)

本発明の色素No.6	6重量部
フタル酸ジエチル	30重量部
アジピン酸ジイソプロピル	44重量部
N,N-ジエチルデカンアミド	20重量部

このインク液の比抵抗は $3.6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)、粘度は 7.1 cP (25℃) であった。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。

この画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。このインクで印写した紙を水中に10分間浸しても画像のニジミや流れは認められなかった。

実施例2

下記の組成からなるインク液B～Eを調製した。

(インク液B)

本発明の色素No 8	6重量部
アジピン酸ジブチル	74 "
ベンジルアルコール	20 "

(インク液C)

本発明の色素No 21	6重量部
マレイン酸ジブチル	67 "
フタル酸ジエチル	22 "
N-メチルピロリドン	5 "

ラテックス25部よりなる塗布液を、固型分量が 10 g/g となるようにワイヤーバーを使用して塗布し、インクジェット記録用紙-2を調製した。

この記録用紙に、下記成分より作られたインク液を用いて実施例1と同様にインクジェット記録を行なった。

(インク液E)

本発明の色素No 24	5重量部
マレイン酸ジブチル	54重量部
フタル酸ジエチル	25重量部
ベンジルアルコール	15重量部

このインク液の比抵抗は $3.2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)、粘度は 7.4 cP (25℃) であった。

このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。

実施例4

主として酸化ケイ素微粒子とポリビニルアルコ

(インク液D)

本発明の色素No 33	6重量部
アジピン酸ジエチル	44 "
フタル酸ジエチル	30 "
ジプロピレングリコールモノ	
メチルエーテル	20 "

これらの各インク液を実施例-1と同様にインクジェット記録用紙に印写した。インク液B～Dともに良好な吐出性を示し、それぞれ鮮明なマゼンタ画像が得られた。これらの画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は1%以下であった。これらのインクで印写した紙を水中に10分間浸しても画像のニジミや流れは認められなかった。

実施例3

実施例1と同じ原紙に、ポリスチレン微粒子(ダウケミカル製 PLASTIC PIGMENT 722) 50部(固型分重量比、以下同じ) 湿式法シリカ(平均粒径 2.7μ) 15部、ポリメチルメタクリレート微粒子(粒径 8μ) 10部、ポリ酢酸ビニル

ールからなり、重量比で75:25の割合で含有している塗布層を設けたインクジェット記録用紙に実施例1と同様にして印写した。但し、インク液は下記組成のもとを用いた。

(インク液F)

本発明の色素No 27	6重量部
フタル酸ジエチル	30 "
アジピン酸イソプロピル	44 "
N, N-ジエチルドデカンアミド	20 "

このインク液の比抵抗は $3.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ (25℃)、粘度は 7.2 cP (25℃) であった。このインク液の吐出性は良好であり、鮮明で濃度の高いマゼンタ画像が得られた。この画像を室内光に3ヶ月放置しておいた後の濃度低下率は3%以下であった。

実施例5

下記の組成よりなるインク液G～Iを調製した。

(インク液G)

油溶性のシアソ色素	5重量部
(下記に示す)	

フタル酸ジエチル	30重量部
アジピン酸ジイソプロピル	45重量部
N, N-ジエチルドデカンアミド	20重量部
(インク液H)	

油溶性イエロー色素	
(下記に示す)	5重量部
フタル酸ジエチル	28重量部
アジピン酸ジイソプロピル	45重量部
N, N-ジエチルドデカンアミド	22重量部
(インク液I)	

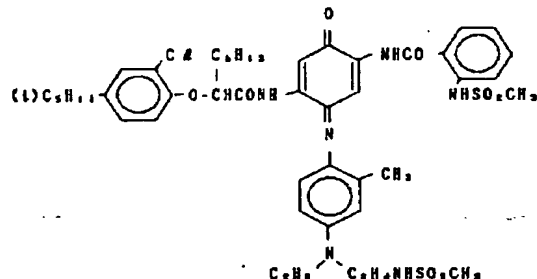
油溶性ブラック色素
(下記に示す) 6重量部

フタル酸ジエチル 32重量部
アジピン酸ジイソプロピル 45重量部
N, N-ジエチルドデカンアミド 17重量部

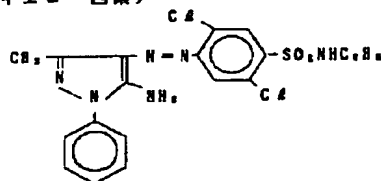
これらの各インク液を実施例1のインク液と共に、実施例1で用いたと同じ静電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印写した。インク液(G)、(H)および実施例1のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮

やかなシアン、イエローおよびマゼンタ画像を形成し、また2種のインクが同等に重なった部分は、鮮やかな緑、赤および青の画像を形成した。またこれらの中間色の色再現も満足すべきものであった。インク液(I)を単独で印写した部分は濃度の高いブラック画像を形成し、このインク液と上記のインク液が重なった部分は「黒のしまり」が良好なカラー画像を形成した。

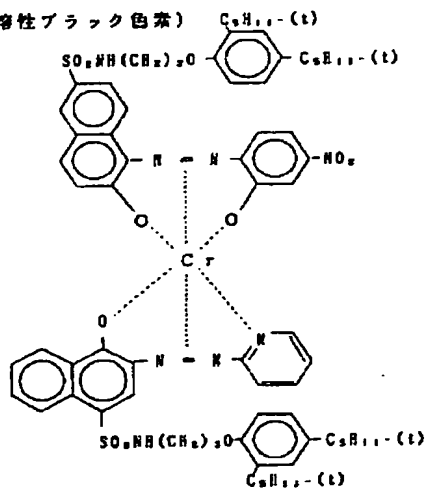
(油溶性シアン色素)



(油溶性イエロー色素)

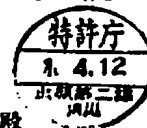


(油溶性ブラック色素)



特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書



平成7年4月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成7年特願第31599号
2. 発明の名称 インクジェット記録方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大西 寛



連絡先 〒100 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式 (特許)

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第2頁/3行目の

「色相を」を

「色相と」

と補正する。

2) 第5頁/3行目の

「チアゾリル」を

「チアゾル」

と補正する。

3) 第6頁6～7行目の

「プロピオニルオキシエキシ」を

「プロピオニルオキシエテル」

と補正する。

4) 第7頁/7行目の

「」フエノキシ」を

「」フエニル」

と補正する。

9) 第37頁5行目の

「ル共重合物、」の後に

「ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合物、」

を挿入する。

10) 第40頁5行目の

「塗布層」を

「塗布量」

と補正する。

11) 第46頁4行目の

「もと」を

「もの」

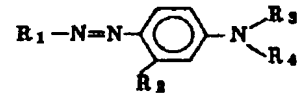
と補正する。

12) 第47頁を別紙の通り補正する。

と補正する。

8) 第18頁/1行目(下から2行目)の一般式(1)を

「



」

と補正する。

9) 第20頁の表の色素6/1のR₂の欄の置換基

「 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 」を

「 $-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 」

と補正する。

1) 第30頁/2行目の

「イドロキノン、ジブテル」を

「イドロキノンジブテル」

と補正する。

8) 第36頁3行目の

「ZⅠ～ZⅡ」を

「ZⅠ～ZⅢ」

別紙

フタル酸ジエテル	30重量部
アジピン酸ジイソプロピル	45重量部
N,N-ジエテルドデカンアミド	20重量部
〔インク液H〕	

油溶性イエロー色素	
(下記に示す)	5重量部
フタル酸ジエテル	28重量部
アジピン酸ジイソプロピル	45重量部
N,N-ジエテルドデカンアミド	22重量部
〔インク液I〕	

油溶性ブラック色素	
(下記に示す)	6重量部
フタル酸ジエテル	32重量部
アジピン酸ジイソプロピル	45重量部
N,N-ジエテルドデカンアミド	17重量部

これらの各インク液を実施例1のインク液と共に、実施例1で用いたと同じ帯電加速型インクジェット装置に設置し、インクジェット記録紙に印写した。インク液(G)、(H)および実施例1のインク液を単独で印写した部分は、それぞれ鮮